

lichen Verfahren bereitet worden ist, oder reine, welcher man eine geringe Menge organischer Substanz, z. B. Eiweifs, zugesetzt hat, so erhält man kein starres Product, sondern sie wird gänzlich zersetzt. Mehrmals ist es uns begegnet, dafs wir bei der Destillation grofser Mengen einer Milchsäure, die aus unreinem Kalksalz bereitet worden war, nicht die geringste Spur einer starren Substanz erhielten, während, wenn die Säure rein war, stammte sie nun aus Milch oder einer anderen Quelle ab, immer bei der Destillation krystallisirte Säure lieferte*).

XII. Ueber das ätherische Oel des schwarzen Senfs;

von HH. Dumas und Pelouze.

(*L'Institut*, No. 16, p. 138.)

Die Arbeiten der Herren Robiquet und Boutron-Charlard, des Hrn. Fauré und der HH. Henry und Garrot haben die Aufmerksamkeit der Chemiker auf diese Substanz hingelenkt, und mit Recht, denn sie besitzt in der That merkwürdige Eigenschaften.

Aus diesen Arbeiten weifs man, dafs das ätherische Oel nicht fertig gebildet in den Senfkörnern vorhanden ist, sondern dafs es sich bei der Destillation unter Mitwirkung des Wassers erst erzeugt. Diese wichtige Beobachtung, welche durch die sonderbar verwickelte Zusammensetzung des Oels noch mehr Interesse gewinnt, hat uns

*) Hr. Liebig, dem wir unsere Resultate mittheilten, schrieb uns, dafs er früher mit Hrn. Mitscherlich einige Analysen der milchsäuren Salze angestellt hätte, die noch nicht bekannt gemacht worden wären. Die Zahlen, welche sie bei der Analyse des milchsäuren Zinkoxyds fanden, und aus denen sie die Zusammensetzung dieses Salzes und ihrer Säure herleiteten, stimmen genau mit den von uns erhaltenen. Dieses für uns so glückliche Zusammentreffen konnten wir nicht mit Stillschweigen übergehen.

veranlaßt, dieses Oel gründlich zu untersuchen. Gegenwärtiges ist nur der erste Theil unserer Arbeit.

Das von uns untersuchte Oel stammt aus sicherer Quelle, ein Theil nämlich von Hrn. Boutron-Charlard, der es eigends bereitete, der andere von Hrn. Robiquet; beide waren vollkommen identisch.

Das rohe Oel ist oft gefärbt. Herrn Boutron-Charlard ist es indess durch besondere Sorgfalt bei der Bereitung gelungen uns ein fast farbloses rohes Oel zu liefern. Diese zufällige Färbung des rohen Oels will indess wenig bedeuten; sie verschwindet fast immer nach einigen Rectificationen über freiem Feuer. Dadurch bekommt man das Oel klar und farblos, begabt mit allen Kennzeichen des gewöhnlichen Senföls.

So gereinigt siedet es bei 143° C., hat eine Dichte von 1,015 bei 20° C., und riecht ungemein stark und durchdringend. Es ist sehr löslich in Alkohol und Aether, und wird durch Wasser aus diesen Lösungen abgetrennt.

In der Wärme löst es viel Schwefel, der sich beim Erkalten krystallinisch wieder abscheidet. Es löst bei Erwärmung auch viel Phosphor und setzt diesen beim Erkalten in flüssiger Form ab, sobald die Temperatur nicht unter 43° , dem Schmelzpunkt des Phosphors, ist; unter diesem Punkt scheidet derselbe sich aber in Krystallen aus. Von Chlor wird es unter Bildung von Chlorwasserstoffsäure angegriffen, doch fehlt der Reaction, die ein weiteres Studium verlangt, die Nichtigkeit.

Alkalien mit diesem Oel erhitzt, bilden zugleich Sulfure und Sulfoeyanure, sicher auch noch eine dritte Substanz, welche wir noch nicht von dem unangegriffenen Oel getrennt haben. Bei dieser Reaction entwickeln sich große Mengen von Ammoniak.

Salpetersäure, Königswasser greifen es mächtig an und bilden zuletzt eine große Menge Schwefelsäure.

Die Analyse dieses Oels wurde folgendermaßen an-

gestellt. Der Schwefel wurde, nach Verbrennung des Oels durch Salpetersäure, als schwefelsaurer Baryt bestimmt. 0,885 Oel gaben 1,300 schwefelsauren Baryt. Die Bestimmung des Stickstoffs geschah nach der Methode, welche der Eine von uns bei der Analyse des Indigs kennen lehrte *). 0,894 Oel gaben 102,4 C. C. Stickgas, mit Feuchtigkeit gesättigt bei 8° C. und 0^m,743. Wasserstoff und Kohlenstoff wurden durch die gewöhnlichen Methoden erhalten; nur wurde das Gas durch eine Röhre mit braunem Bleioxyd geleitet. 0,845 Oel gaben 0,381 Wasser; 0,502 Oel gaben 0,905 Kohlensäure. Nach diesen Resultaten sind in 100 Oel:

Schwefel	20,25
Stickgas	14,45
Wasserstoff	5,02
Kohlenstoff	49,98
Sauerstoff	10,30.

Die Zahl dieser Elemente machte es zum Gesetz, die Analyse zu wiederholen, um größere Genauigkeit in die einzelnen Bestimmungen zu bringen. Da nämlich der Sauerstoff nicht anders als durch den Verlust bestimmt werden konnte, so mußte begreiflicherweise der geringste Fehler bei den übrigen vier Elementen, die direct gewägt wurden, für den Sauerstoff einen Fehler nach sich ziehen, durch den man die wahre Formel dieser Verbindung ganz verkennen konnte. Die Uebereinstimmung unserer Resultate flößt uns das größte Zutrauen zu der folgenden Formel ein:

C ³² **)	1224,3	49,84
H ²⁰	125,0	5,09
N ⁴	354,0	14,41
O ₂	250,0	10,18
S ₂	502,9	20,48
	<hr/>	<hr/>
	2456,2	100,00.

*) S. 92 dieses Hefts.

P.

**) Nämlich C=38,216 gesetzt, wie in diesem ganzen Aufsatz. P.

Weiterhin wird man sehen, daß diese sehr merkwürdige Formel durch verschiedene, einer großen Genauigkeit fähige Methoden bestätigt wird.

Wirklich finden wir hier wieder fünf Atome elektronegativer Elemente, nämlich $\frac{5}{2}$ Sauerstoff und $\frac{5}{2}$ Schwefel, Körper, welche sich bekanntlich Atom für Atom einander ersetzen. Diese entsprechen also genau den 5 Atomen Sauerstoff, welche in die Zusammensetzung des Gewürznelkenöls eintreten, wie Einer von uns gezeigt hat *).

Man wird demnach zu der Meinung geführt, daß die allgemeine Formel für die schweren ätherischen Oele bloß durch den Eintritt des Stickstoffs in das Radical und den des Schwefels in das negative Element modificirt worden ist.

Wie dem auch sey, verdiente doch das Senföl eine aufmerksame Untersuchung. Wir haben daher nach den Methoden, die Einer von uns kennen gelehrt hat, die Dichtigkeit seines Dampfes bestimmt. Die Versuche ergaben Folgendes:

Ballon voll Luft	62,619	47,820 Grm.
Lufttemperatur	8°	17° C.
Luftdruck	0,754	0,760 Met.
Ballon voll Dampf	62,930	48,318 Grm.
Temperatur des Dampfes	172°	168° C.
Rauminhalt des Ballons	210	308 C. C.

Hienach wäre die Dichte des Dampfes = 3,40. Die Rechnung giebt fast denselben Werth:

Volume: C ¹⁶	6,736
H ¹⁰	0,688
N ²	1,952
S $\frac{5}{2}$	2,756 **)
O $\frac{5}{2}$	1,378

13,510 dividirt durch 4 = 3,37.

Das Vorwalten der elektronegativen Elemente in die-

*) Siehe S. 88 dieses Heftes.

P.

***) Hier stimmt also die theoretische Dichte 2,218 mit der Beobachtung.

P.

sem Oel veranlafte uns, nachzusehen, ob es die Kennzeichen einer Säure besitze. Da aber die oxydirten Basen das Oel zerstören, so mußten wir zum Ammoniak oder Phosphorwasserstoff greifen. Letzteres Gas ist ohne Einwirkung auf das Oel; das Ammoniak dagegen wird rasch absorbirt, und dadurch entsteht ein neuer in Wasser löslicher Körper, der mit größter Regelmäßigkeit krystallisirt. Diefs Product ist indefs kein Salz, denn weder Säuren noch Basen vermögen ihm das Oel zu entziehen; vielmehr ist es ein zu den Amiden gehöriger Körper.

Nachdem erwiesen war, dafs vollkommen trocknes Ammoniak sich mit vollkommen trockenem Oel verbindet, ohne dafs Wasser oder sonst ein zufälliges Product auftritt, es sey denn einige unwägbare Spuren von schwefelcyanwasserstoffsauerm Ammoniak, haben wir Behufs der Bereitung des neuen Products ein recht einfaches Verfahren angewandt.

Es besteht darin, dafs man in einer Flasche mit eingeriebenem Stöpsel das Oel mit einem Ueberschuß flüssigen Ammoniaks in Berührung setzt. Nach einigen Tagen ist das Oel vollständig verschwunden und durch eine schöne krystallisirte Masse ersetzt. Diese in Wasser gelöst und mit Thierkohle behandelt, giebt beim Erkalten vollkommen farblose Krystalle.

Diese Krystalle, Prismen mit rhomboïdaler Basis sind glänzend weiß, geruchlos, von bitterem Geschmack, und schmelzbar bei 70° C. Sie lösen sich in kaltem Wasser, noch besser in heißem; auch in Alkohol und in Aether. Die Lösungen sind neutral, und werden durch kein Reagenz getrübt. Alkalien entwickeln beim Kochen Ammoniak aus ihnen, doch geschieht diese Entwicklung wie bei den Substanzen, welche, um dieses Gas auszugeben, Wasser zersetzen müssen. Salpetersäure zerstört die Krystalle und giebt Schwefelsäure. Durch kein Mittel gelang es das Senföl wieder abzuscheiden.

Die Analyse dieser Krystalle gab sehr nette Resultate. Wir hätten uns derselben entheben können, da wir durch Versuche gefunden hatten, daß 0,410 Oel 100 C. C. trocknes Ammoniakgas bei 13° und 0,753 absorbiren, was eine Verbindung von Oel und Gas zu gleichen Volumen entspricht. Da indess diese Analyse leichter war als die des Oels, so wollten wir sie doch zur Bestätigung der Zusammensetzung des Oels anstellen.

Zu dieser Analyse wurden dieselben Methoden angewandt wie zu der des Oels; daher möge die Angabe der erhaltenen Zahlen genügen. 0,760 Krystalle gaben 0,930 schwefelsauren Baryt. 0,800 Krystalle gaben 0,980 schwefelsauren Baryt. 0,500 Krystalle lieferten 101,6 C. C. gesättigt feuchtes Stickgas bei 10°,8 C. und 0,775 Met. 0,162 Krystalle lieferten 32 C. C. Stickgas bei 11° C. und 0,759 Met. 0,400 gaben 0,251 Wasser und 0,635 Kohlensäure. 0,430 gaben 0,265 Wasser und 0,665 Kohlensäure. 0,445 gaben 0,277 Wasser und 0,695 Kohlensäure. Hieraus ergibt sich folgende Zusammensetzung:

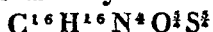
	Gefunden.	Berechnet.	Formel.	
Kohlenstoff	42,75	42,43	C ³ 2	=1224,3
Wasserstoff	6,90	6,43	H ³ 2	200,0
Stickstoff	24,62	24,54	N ⁸	708,0
Sauerstoff	8,89	8,66	O ²	250,0
Schwefel	16,84	17,44	S ²	502,9
	<u>100,000</u>	<u>100,00</u>		<u>2885,2</u>

und diese Formel wird ihrerseits durch 8 Vol. Ammoniakgas und 8 Vol. Oeldampf repräsentirt. Bekanntlich braucht man im Allgemeinen 1 Atom Säure zur Sättigung von 4 Vol. Ammoniakgas, und wiewohl wir es hier nicht mit einem wirklichen Salze zu thun haben, so läßt doch Alles glauben, daß dieses Verbindungsverhältniß gültig bleibe.

Mithin betrachten wir C¹⁶H¹⁰N²O²S² als wahre

Formel für das ätherische Senföl, und diese Formel würde dann vier Volume Oeldampf vorstellen.

Die Formel für die Krystalle wäre also:



und würde vorgestellt durch 4 Volume Oel und 4 Volume Ammoniak.

Bei Annahme dieser Formeln, welche nach Allem die Thatsachen ausdrücken, sieht man, daß das ätherische Senföl wirklich nur $\frac{1}{2}$ Atome elektronegativer Elemente, sowohl Sauerstoff als Schwefel, enthält. Wollte man für dasselbe ein Seitenstück in der Mineralchemie suchen, so wären es die Phosphor- und Arsensäure.

Seit es übrigens erwiesen ist, daß der Indig ein ternäres Radical, bestehend aus Kohlenstoff, Stickstoff und Wasserstoff einschließt, hat das Daseyn eines ähnlichen Radicals im Senföl nichts Wunderbares. Was den Schwefel in diesem Oel betrifft, so ist zu vermuthen, ja zu behaupten, daß er sich daselbst als Stellvertreter einer gleichen Anzahl Sauerstoffatome befindet. So kann man sich klare und einfache Vorstellungen über diese anscheinend so ungewöhnliche Verbindung machen.

XIII. *Ueber den künstlichen Kampher des Terpenthin- und des Citronenöls;*

von Hrn. J. Dumas.

(Ann. de chim. et de phys. T. LII p. 400.)

Die von mir in früheren Aufsätzen ausgesprochene Beziehung zwischen dem Radical, welches ich in dem Kampher und der Kamphersäure voraussetze, und denen, welche die Grundlage der künstlichen Kampher des Terpenthin- und Citronenöls ausmachen *), haben mich veran-

*) Annal. Bd. XXIV S. 580.